

Title	液体微粒子の熱力学：表面張力の微粒子径依存性(昭和51年度基研長期研究計画「配位相転移の研究」研究会報告)
Author(s)	西岡, 一水
Citation	物性研究 (1977), 28(1): A60-A69
Issue Date	1977-04-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/89333">http://hdl.handle.net/2433/89333</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## 液体微粒子の熱力学

## — 表面張力の微粒子径依存性 —

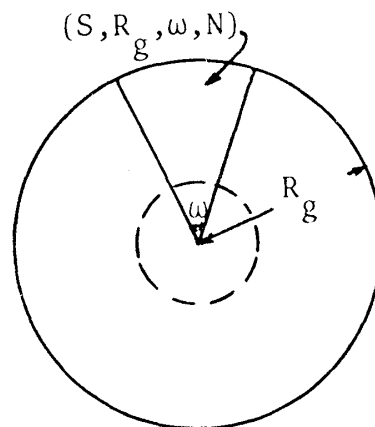
徳島大工 西岡一水

## § 1. ま え が き

数十の分子から成る液体微粒子に対しても熱力学を適用することが可能であり，表面張力の概念もまた有効である。<sup>1)</sup> しかしながらこの様に微小な系における表面張力の値は巨視的な界面に関して得られる実測値とは異なると考えられ，従って表面張力の微粒子径依存性に関する知識がなければ液体微粒子の熱力学は有用とはならない。この問題は既に Tolman<sup>2)</sup> によって取り上げられているが，Tolman の理論はここに考察されている様な微小な系に対しては適用されない。また Tolman の理論では Gibbs の dividing surface として “surface of tension” が用いられているが，微粒子の場合には特にその正確な位置に関する知識が必要とされるにもかかわらずその計算は非常に困難でありこの点からも Tolman の理論の有用性には限界がある。一方 dividing surface として，“equimolecular dividing surface” を採用する場合には熱力学基本方程式に曲率の項が現れ，<sup>3-7)</sup> この点から理論の有用性が制限される。本研究の目的は微粒子にも適用可能な形式に界面の熱力学を定式化し，合せて表面張力の微粒子径依存性に関する公式を導くことによって，実際に例えば核生成理論において有用な液体微粒子の熱力学を定式化することである。

## § 2. 液体微粒子の熱力学

第 1 図に示す様に過飽和蒸気中に存在する球形の液体微粒子を考える。微粒子の中心のまわりに半径  $R_g$  の球形の仮想境界をとり，さらにその内部に立体角  $\omega$  を持つ円錐状の仮想境界をとってこれらの仮想境界によっ



第 1 図 液体微粒子と過飽和蒸気とから成る系

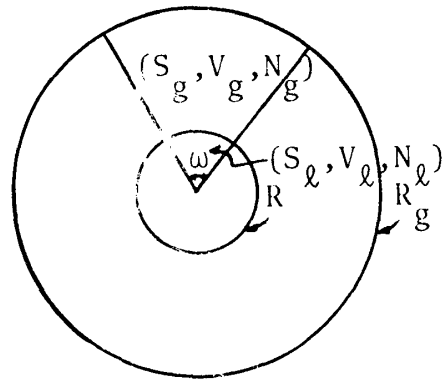
て囲まれた部分に対する熱力学的考察を行なう。 $R_g$ はこの仮想境界が均一な過飽和蒸気中を通る様に十分大きくとるものとする。すると仮想境界に垂直な方向には全ての物理量は均一であり、仮想境界を通しての相互作用による効果は仮想境界の両側の部分に均等に配分されているとみなされる。この様に考えると仮想境界によって囲まれた部分の有する内部エネルギー  $E$  およびエントロピー  $S$  を定義することができる。系が熱力学的平衡状態にある場合に考察を限定すると円錐部分の熱力学的状態は  $S, R_g, \omega$  及び分子数  $N$  によって定められる。即ち、基本方程式は

$$dE = T dS - P_g \omega R_g^2 dR_g + \sigma d\omega + \mu dN \quad (1)$$

となる。ここに  $P_g$  は過飽和蒸気の圧力を表し、 $\sigma$  は次式で定義される。

$$\sigma = (\partial E / \partial \omega)_{S, R_g, N} \quad (2)$$

$\sigma$  は微粒子と蒸気との界面が存在することによる複雑な効果を表わしており、実際に測定することはできない。そこで  $\sigma d\omega$  を標準バルク相の挙動と測定可能な量とを組み合わせることによって表すことを考える。この目的に沿って温度  $T$ 、圧力  $P_l$  の標準バルク液相を導入し、その内部に球形の仮想境界によって囲まれた仮想微粒子を想定する。そして第2図に示す様に実際の微粒子をおきかえ、そのまわりを均一なバルク蒸気相で囲んだ仮想系を導入する。このバルク蒸気相としては実際の過飽和蒸気と等しい温度、圧力を有するものとするが、標準バルク液相の圧力  $P_l$  は未定とする。仮想微粒子は全くバルク液相の一部としての性質を持ち、仮想系においては界面は存在しない。仮想微粒子の半径  $R$  はある規準によって定めることとし、 $R$  が決まれば仮想系は確定するが、 $R$  を定めるべき規準はこの段階では未定とする。



第2図 仮想系

さて、実際の系と仮想系との“可逆仕事”の差として次式によって表面張力  $\gamma$  を導入する。

$$r dA = \sigma d\omega + P_\ell dV_\ell + P_g dV_g' \quad (3)$$

但し,

$$V_\ell = \omega R^3/3, \quad V_g = \omega (R_g^3 - R^3)/3, \quad A = \omega R^2 \quad (4)$$

であり,  $dV_g'$  は  $R_g$  一定のもとでの  $V_g$  の微分を表す。(3) 式を (1) 式に用いることにより,

$$dE = T dS + r dA - P_\ell dV_\ell - P_g dV_g + \mu dN \quad (5)$$

が得られる。(3) 式あるいは (5) 式において  $dA$ ,  $dV_\ell$ ,  $dV_g'$ , および  $dV_g$  は実際の系を記述する独立変数  $S$ ,  $\omega$ ,  $R_g$  および  $N$  の微小変化に対応する仮想系の変数の微小変化を表す。実際の系の変数の微小に応じて  $R$  も変化するので,  $dA$  は  $\omega$  の変化のみならず  $R$  の変化による寄与をも含み, 特に  $d\omega = 0$  の場合にも (3) および (5) 式は意味をもつ。 $R$  は実際の系の状態に応じて, ある規準に従って決定されるので, 仮想系の変数  $V_\ell$  および  $A$  は互いに独立な変数ではなく, (5) 式における独立変数の数は (1) 式と同じく四個である。系は熱力学的平衡状態にあるから  $S$ ,  $N$  および系を囲む境界不変のもとで  $dE = 0$  となる。従って (5) 式より

$$P_\ell - P_g = 2r/R \quad (6)$$

が得られる。また  $R_g$  および系の示強変数一定のもとで (5) 式を積分することにより

$$E = TS + rA - P_\ell V_\ell - P_g V_g + \mu N \quad (7)$$

が得られる。(6) および (7) 式から  $r$  を消去することにより次式が得られる。

$$R^3 = 6(E - TS - \mu N + \omega P_g R_g^3/3) / \omega(P_\ell - P_g) \quad (8)$$

この式は与えられた系の状態のもとで  $R$  と  $P_\ell$  との関係を規定する。即ち, もしも標準バルク液相として実際の系と等しい  $(T, \mu)$  を有するものを採用することにすれば, 仮想微粒子の径  $R$  は (8) 式によって規定されることになる。換言すれば,  $R$  を定める規準は (3) 式に既に含まれていることになる。(3) 式において  $r dA$  は界面の存在する実際の系と界面の存在しない仮想系との“可逆仕事”の差として導入された訳であるから,

標準バルク液相としては実際の系と同じ  $(T, \mu)$  を有するものを採用するのが自然であろう。しかしながら、その場合には  $R$  を (8) 式から求めることが実際にはできないので有用な理論とはならない。そこで  $R$  を定める規準として, “ equimolecular dividing surface ” を採用することとし, (8) 式を標準バルク液相を規定する式として解釈する立場をとろう。すると今度は  $P_l$  が求められなくなるが, この点については次節にゆずることにする。 “ equimolecular dividing surface ” は

$$N_l + N_g = N \quad (9)$$

によって定められるが, これは実際上は

$$4\pi R^3/3 = n v_l \quad (10)$$

と等価である。ここに  $v_l$  は標準バルク液相の分子体積,  $n$  は実際の微粒子が含む分子数を表す。バルク液相はほとんど非圧縮性を有するから (10) 式によって  $R$  が求められ過剰内部エネルギー  $E^{ex}$  および過剰エントロピー  $S^{ex}$  を,

$$E^{ex} = E - E_l - E_g, \quad S^{ex} = S - S_l - S_g \quad (11)$$

として導入すると,  $rA$  は (7) 式より,

$$rA = E^{ex} - TS^{ex} - (\mu - \mu_l^0) N_l \quad (12)$$

と表される。ここに  $\mu_l^0$  は標準バルク液相の化学ポテンシャルで, 次式によって与えられる。

$$\mu_l^0 \cong \mu_e + v_l (P_l - P_e) \quad (13)$$

但し  $\mu_e, P_e$  は飽和蒸気に対する値を表す。(12) 式より  $rA$  は界面の存在しない仮想系から界面の存在する実際の系へと可逆的に移行する “ thought process ” において必要とされる可逆仕事という意味を持つことがわかる。仮想微粒子および仮想蒸気はバルク相の一部であるから,

$$dE_l = T dS_l - P_l dV_l + \mu_l^0 dN_l \quad (14)$$

$$dE_g = T dS_g - P_g dV_g + \mu dN_g \quad (15)$$

西岡一水

が成立し、(5) 式とこれらの式とから、

$$d E^{ex} = T d S^{ex} + r d A + (\mu - \mu_l^0) d N_l \quad (16)$$

が得られる。(12) 式の微分をとり (16) 式と比較することによって Gibbs–Duhem の関係が得られる。

$$A d r = - S^{ex} d T - N_l d (\mu - \mu_l^0) \quad (17)$$

表面張力の微粒子径依存性に関する考察はこの式に基づいてなされる。過飽和蒸気中に液体微粒子を生成するに要する可逆仕事は系の体積、エントロピーおよび分子数一定のもとでの内部エネルギーの変化、即ち、(7) 式と

$$E_0 = T S - P_g (V_g + V_l) + \mu N \quad (18)$$

との差によって与えられ、

$$W = r A - (P_l - P_g) V_l = 4 \pi R^2 r / 3 \quad (19)$$

となる。但し  $\omega = 4\pi$  とする。

### § 3. 表面張力の微粒子径依存性

Gibbs–Duhem の関係 (17) 式は温度一定の場合に

$$A d r = - n d (\mu - \mu_l^0) \quad (20)$$

となる。但し  $\omega = 4\pi$  とし、従って (17) 式の  $N_l$  は  $n$  でおきかえられている。バルク相に対する Gibbs–Duhem の関係より次式が成立する。

$$d \mu = v_g d P_g, \quad d \mu_l^0 = v_l d P_l \quad (21)$$

ここに  $v_g$  は過飽和蒸気の分子体積を表す。(21) 式を (20) 式に代入し、さらに (6) 式を用いて変形すると次式が得られる。

$$d r = R (1 - v_g / v_l) d P_g - (2 r / R) d R \quad (22)$$

この式は温度一定のもとで過飽和蒸気の圧力の微小変化に伴う臨界核の大きさの変化、

そしてそれに伴う表面張力の値の変化の関係を与えるものである。さらに議論をすすめるためには  $dP_g$  と  $dR$  との関係式を導く必要がある。(6), (7) 式および

$$\mu = \mu_e + k T \ell_n (P_g/P_e) \quad (23)$$

より,

$$r A/3 = (E - TS) - (E_g - TS_g) + 4\pi R^3 P_g/3 - n \mu_e - n k T \ell_n (P_g/P_e) \quad (24)$$

が得られるが,  $(E - TS) - (E_g - TS_g)$  は  $n$  分子から成る液体微粒子の, ヘルムホルツ自由エネルギー  $F(n)$  と考えてよい。即ち

$$F(n) = (E - TS) - (E_g - TS_g) \quad (25)$$

(25) 式を (24) 式に代入し, 微分をとると,

$$\frac{v_l}{R} dr - \frac{r v_l}{R^2} dR = \left[ \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{F(n)}{n} \right) \right] \frac{4\pi R^2}{v_l} dR + (v_l - v_g) dP_g \quad (26)$$

が得られる。(22) 式と (26) 式とから  $dP_g$  を消去することにより,

$$\left\{ \frac{r v_l}{R} + n \left[ \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{F(n)}{n} \right) \right] \right\} dR = 0 \quad (27)$$

が得られ, 結局表面張力の微粒子径依存性は

$$r = - \frac{R n}{v_l} \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{F(n)}{n} \right) \quad (28)$$

によって与えられる。

(28) 式において  $F(n)/n$  を実際の微粒子に対して求めることはできない。そこでアルゴンに対して求められているモンテカルロ計算の結果<sup>8,9)</sup>を用いて, モデルポテンシャルのもとでの微粒子径依存性を求めてみよう。ここで問題になるのは気相中の微粒子が並進および回転の自由度を有する点で,<sup>10,11)</sup> 今までの考察にはこの問題が取り上げられていない。Lee et al. の計算<sup>8,9)</sup>では微粒子の重心は固定され  $3n-3$  自由度に対する自由エネルギーが取り扱われている。並進, 回転に関する問題は次の段階の研究にゆずることにして, ここでは Lee et al. の結果からさらに回転の自由エネルギーをひき去っ

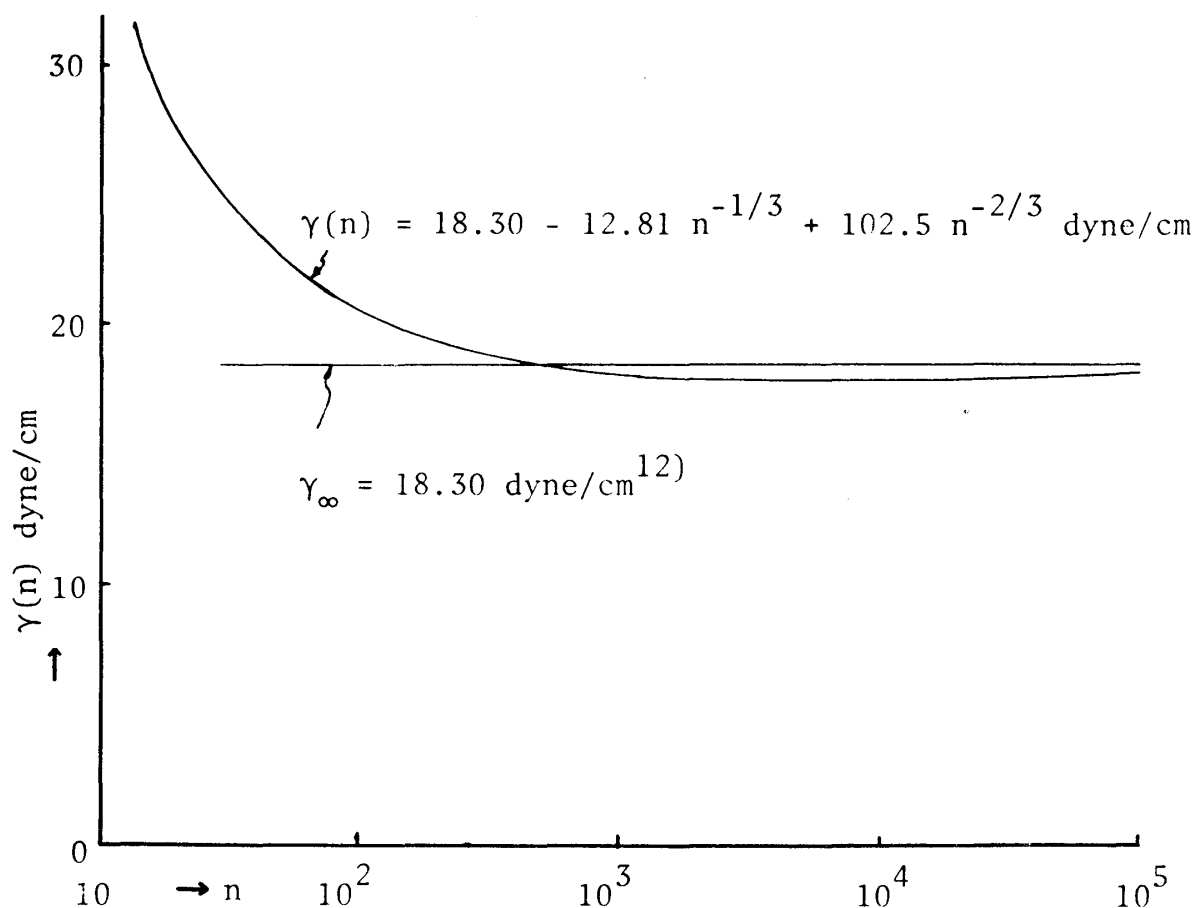
て得られる内部自由エネルギー  $F^{\text{int}}(n)$  の値を (28) 式の  $F(n)$  として用いて計算してみよう。まず  $n \rightarrow \infty$  のとき  $r$  はバルク界面の値  $r_\infty$  になることから  $F^{\text{int}}(n)/n \rightarrow f_B + A n^{-1/3}$  が要求される。但し  $f_B$  はバルク液相の分子当りのヘルムホルツ自由エネルギーを表す。A を求めるための  $r_\infty$  の値としては Lee et al. の計算と同一のポテンシャルのもとで行なわれたモンテカルロ計算の結果<sup>12)</sup> を用いることができる。そこで実験式として

$$F^{\text{int}}(n)/n = f_B + A n^{-1/3} + B n^{-2/3} + c n^{-1} \quad (29)$$

を仮定し、定数を Lee et al. の結果から最小二乗法によって求め、その結果を (28) 式に代入することによって次の結果が得られる。

$$r(n) = 18.30 - 12.81 n^{-1/3} + 102.5 n^{-2/3} \text{ dyne/cm} \quad (30)$$

但しこの結果は  $T = 84 \text{ K}$  での値である。この結果を図示すると第 3 図となる。



第 3 図 表面張力の微粒子径依存性 (アルゴン,  $T = 84 \text{ K}$ )



## § 4. あとがき

(8) 式から求められるべき標準バルク液相の圧力  $P_\ell$  は実際には計算できないが、(6) 式を用い、さらに  $r(n)$  を  $r_\infty$  に関連づけることによって解決されている。液滴の径が巨視的になると dividing surface の選択の違いが  $R$  の値に及ぼす差は無視できるようになり、標準バルク液相の圧力および表面張力の値は dividing surface の選択によらず確定する。従って前節において  $r_\infty$  の値として Miyazaki et al. による計算結果<sup>12)</sup>を用いたことが正当化される。

第3図の結果は  $n \gtrsim 10^4$  の範囲では微粒子径の減少と共に表面張力は  $n^{-1/3}$  依存性の項に従って減少することを示しており、この結果は Tolman の理論<sup>2)</sup>とほぼ一致する。しかしながら Tolman の理論では dividing surface としては surface of tension が用いられており、表面張力の物理的意味が本論文とでは異なる点に注意する必要がある。事実 equimolecular dividing surface と surface of tension とは分子間距離の程度隔たっていること<sup>13)</sup>と(8)式とから  $n \cong 10^4$  の大きさでも  $P_\ell$  は dividing surface の選択に応じて10%程度も違うことがわかり、従って(6)式から  $r$  の値も同じ程度異なることがわかる。dividing surface の選択によらず  $r$  の値が確定するのは  $n \gtrsim 10^{10}$  の範囲である。

$n \lesssim 10^4$  の領域では  $n^{-2/3}$  依存性の項によって再び表面張力は増大し、核生成で問題となる  $n \lesssim 10^2$  の領域では  $r_\infty$  よりもかなり大きい。この物理的理由は、(12)式で与えられる  $rA$  の意味からわかるように、実際の微粒子とバルク液相との違いが全て表面張力の概念に吸収されていることによると考えられる。即ち、微粒子径が減少すると微粒子の性質のバルク液相との差は増大し、これが  $r$  の増加に反映しているのであろう。しかしながら、特に  $n$  が小さい領域での  $r(n)$  の値には微粒子の並進と回転とに伴う問題を取り上げなかったことによる不確かさがあり、この点の解明が望まれる。

$r(n)$  が求まると(19)式によって微粒子生成に要する可逆仕事は計算される。しかしながら今までの考察は全て臨界核に関するものであり、与えられた  $T$  と  $P_g$  とのもとでの臨界核の大きさを与える公式がなければ有用とはならない。即ち、非臨界核の考察と Gibbs-Thomson の式の導出とが必要とされるが、この問題はここでは取り上げない。

最後にこの論文と従来の理論との関連について簡単にふれよう。従来の理論<sup>4,7)</sup>では液滴の径は十分に大きくて、その中心附近ではバルク液相の均一な性質をもつ場合が扱われ、熱力学的考察の対象としては第1図の円錐状の領域のかわりに中心から半径  $R_\ell$

の円錐状の部分がさらに取り去られて得られる円錐台状の領域がとられている。 $R_\ell$  は液滴内部の均一な領域を通るものとし、そこでの圧力を  $P_\ell$  とする。基本方程式は

$$dE = T dS + \sigma d\omega - P_g \omega R_g^2 dR_g + P_\ell \omega R_\ell^2 dR_\ell + \mu dN \quad (31)$$

となる。なお領域を囲む境界は仮想境界ではなく物理的な容器が考えられている。ある規準によって dividing surface と仮想系とを導入するわけであるが、標準バルク液相としては液滴の中心部の状態のものをとる。そして表面張力  $\gamma$  を

$$\gamma dA + C dR = \sigma d\omega + P_\ell dV_\ell' + P_g dV_g' \quad (32)$$

によって導入する。ここに  $R$  は dividing surface の径であり、 $R$  の代りに曲率がとられることも多く<sup>2,3,5)</sup> この項がいわゆる曲率の項である。(32) 式を (31) 式に用いると

$$dE = T dS + \gamma dA + C dR - P_g dV_g - P_\ell dV_\ell + \mu dN \quad (33)$$

が得られる。(32) および (33) 式に  $C dR$  の項が必要とされるのは  $\gamma$  が dividing surface の選択に依存するためで、この意味で  $R$  は基本方程式 (31) 式を (33) 式の形に書く際に現れる余分な“独立変数”である。<sup>6)</sup> この事情は

$$V_\ell = (\omega/3)(R^3 - R_\ell^3) \quad (34)$$

$$V_g = (\omega/3)(R_g^3 - R^3) \quad (35)$$

$$A = \omega R^2 \quad (36)$$

を微分して得られる式より  $d\omega$ ,  $dR_\ell$  および  $dR_g$  を  $dV_\ell$ ,  $dV_g$ ,  $dA$  および  $dR$  によって表して (31) 式に用いることにより (33) 式が得られることから知られる。<sup>4)</sup>

もしも (32) および (33) 式に  $C dR$  の項をおかなければ dividing surface を決めるべき規準を選択する自由度はなくなり、その位置は (32) 式の右辺を  $\gamma dA$  とおく表面張力の導入を通じて次式によって決定される。

$$R^3 = 6(E - TS - \mu N + P_g \omega R_g^3/3 - P_\ell \omega R_\ell^3/3) / \omega(P_\ell - P_g) \quad (37)$$

(8) 式は (37) 式において  $R_\ell = 0$  の場合になっている。従来の理論では円錐台状の領域

を囲む境界は容器の壁であり,  $R_\ell$  が小さくなると壁の影響が無視できなくなるので,  $R_\ell \rightarrow 0$  の場合には適用されない。しかしながら境界を本論文と同様に仮想境界と解釈すれば  $R_\ell \rightarrow 0$  の場合にも適用され, 従って (8) 式において  $P_\ell$  を実際の系と等しい化学ポテンシャルを有するバルク液相の圧力にとれば  $R$  は surface of tension に対応する。本論文の方法では標準バルク液相の状態をこの様に指定する限り dividing surface は, surface of tension に確定し選択の自由度はない。この事情は (4) 式を微分して  $d\omega$  および  $dR_g$  を  $dV_\ell$ ,  $dV_g$  および  $dA$  によって表す際  $dR$  もまた確定することから理解される。

本研究は昭和 51 年度科学研究費によるものであることを記し謝意を表します。

### 参 考 文 献

- 1) 西岡一水：昭和 50 年度基研研究会  
「配位相転移の研究」報告, B110 (1976).
- 2) R.C.Tolman: J. Chem. Phys. **16**(1948) 758; **17**(1949) 118; **17**(1949) 333.
- 3) J.W.Gibbs: *The scientific Papers of J.W.Gibbs*, Dover, N.Y., 1961, Vol. 1, pp. 219–258.
- 4) T.L.Hill: J. Chem. Phys. **19**(1951) 1203; J. Phys. Chem **56**(1952) 526.
- 5) F.P.Buff: J. Chem. Phys. **19**(1951) 1591; **23**(1955) 419.
- 6) S.Kondo: J. Chem. Phys. **25**(1956) 662.
- 7) S.Ono and S.Kondo: Hand. der Phys. **10**(1960) 134.
- 8) J.K.Lee: Dissertation, Stanford University, 1973.
- 9) J.K.Lee, J.A.Barker and F.F.Abraham: J. Chem. Phys. **58**(1973) 3166.
- 10) J.Lothe and G.M.Pound: J. Chem. Phys. **36**(1962) 1080.
- 11) 西岡一水：日本物理学会誌 **30**(1975) 515.
- 12) J.Miyazaki, J.A.Barker and G.M.Pound: J. Chem. Phys. **64**(1976) 3364.
- 13) J.G.Kirkwood and F.P.Buff: J. Chem. Phys. **17**(1949) 338.